

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138469

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
C08G 18/38
C08G 18/83
C08G 59/20
C09D 5/00
C09D163/00
C09D175/04
C09J175/04

(21)Application number : 05-284905

(22)Date of filing : 15.11.1993

(71)Applicant : DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD

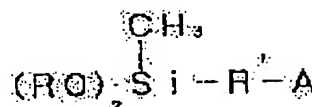
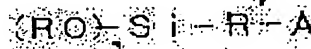
(72)Inventor : SATO KAZUO
WADA SHUICHI
YAMAJI NAOTAKA
FURUTA KATSUSHI
FUJIWARA TSUYOSHI

(54) WATER-BASED POLYURETHANE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-based polyurethane composition containing a polyurethane obtained by reacting a urethane prepolymer with a specific organic silicon compound, having excellent dispersibility, giving a coating film having excellent strength, solvent resistance, water resistance, etc., and useful as an adhesive, coating material and resin modifier.

CONSTITUTION: This polyurethane composition contains a polyurethane produced by reacting (A) a urethane prepolymer having isocyanate group and epoxy group in the molecule with (B) an alkoxy silane derivative of formula I (R is methyl or ethyl; R' is a 2-3C alkylene; A is NH₂, NH-C₂H₄NH₂ or Sh) or formula II.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Best Available Copy

[Patent number]

3359396

[Date of registration]

11.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-138469

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51)Int.Cl.⁸

C 0 8 L 75/04

C 0 8 G 18/38

18/83

59/20

C 0 9 D 5/00

識別記号

NFZ

NDQ

NGV

NHS

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 頁 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-284905

(22)出願日

平成5年(1993)11月15日

(71)出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72)発明者 佐藤 伸雄

滋賀県大津市木下町10-17

(72)発明者 和田 秀幸

京都府京都市右京区宇多野柴橋町1

(72)発明者 山路 直貴

京都府京都市西京区樺原江ノ本町11

(72)発明者 古田 克司

京都府宇治市広野町小根尾111-10

(72)発明者 藤原 剛志

京都府長岡京市竹の台2番地F.2-304

(74)代理人 弁理士 角田 嘉宏

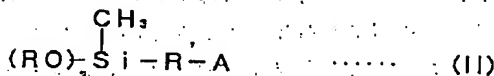
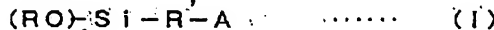
(54)【発明の名称】 ポリウレタン水性組成物

(57)【要約】

【目的】 乾燥程度のエネルギーにより、強固な架橋構造を有する皮膜を形成することができるポリウレタン水性組成物を提供する。

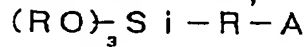
【構成】 分子内にイソシアネート基、エポキシ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、一級アミノ基及び二級アミノ基からなる群から選択される基を有するウレタンプレポリマーと、化1で示す一般式(I)及び/又は一般式(II)のアルコキシシラン誘導体とを反応させてなるポリウレタンを含有する水性組成物。ここで、下記化1中、Rはメチル基又はエチル基、R'は炭素数2又は3のアルキレン基、Aはアミノ基、メルカプト基、エポキシ基又はイソシアネート基を表す。

【化1】

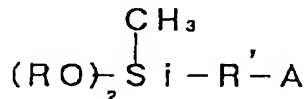


【特許請求の範囲】

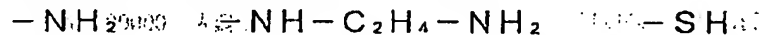
【請求項 1】 分子内にイソシアネート基及びエポキシ基からなる群から選択される基を有するウレタンプレポリマーと、化 1 で示す一般式 (I) 及び／又は化 2 で示す一般式 (II) のアルコキシシラン誘導体とを反応させてなるポリウレタン水性組成物を有することを特徴とするポリウレタン水性組成物。



【化 2】

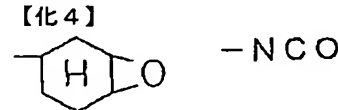


(化 1 及び化 2 において、R はメチル基又はエチル基、R' は炭素数 2 又は 3 のアルキレン基、A は化 3 に示す基を表す。)



【請求項 2】 分子内にヒドロキシル基、メルカプト基、一級アミノ基及び二級アミノ基からなる群から選択される基を有するウレタンプレポリマーと、化 1 で示す一般式 (I) 及び／又は化 2 で示す一般式 (II) のアルコキシシラン誘導体とを反応させてなるポリウレタン水性組成物を有することを特徴とするポリウレタン水性組成物 (上記化 1 及び化 2 において、R はメチル基又はエチル基、R' は炭素数 2 又は 3 のアルキレン基、A は化 4 に示す基を表す。)

【化 4】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた皮膜物性を得ることができるポリウレタン水性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来よりポリウレタン樹脂は、接着剤、塗料、樹脂改質剤等に有用な材料として、広範に使用されて来ている。一方、最近、溶剤系で合成された樹脂は、その合成に使用された溶剤が大気中に飛散し、環境及び人体を汚染するという欠点を有するので、これに代わるものとして、水溶液又は水性エマルジョン系合成樹脂が急速に各市場で有益視されてきている。即ち、従来の有機溶剤を用いた溶剤タイプのポリウレタン樹脂に代わり、水溶性又は水性エマルジョンタイプのものが接着剤、塗料等の分野で使用されつつあり、その使用検討も急速に進んでいる。このように、水溶性又は水性エマルジョンタイプのポリウレタン樹脂の使用は、将来に向かって拡大の方向にあるのが現状である。

【0003】 これらに使用されている水溶性又は水性のポリウレタンエマルジョンは多数知られている。その一つとしては、ブロック化イソシアネート基を利用した比較的 low 分子量域の熱反応型ポリウレタンエマルジョンがあげられる。もう一つとしては、直鎖状構造を主体とする比較的高分子量域の熱可塑性ポリウレタンエマルジョンがあげられる。これらはウレタン樹脂骨格中にアニオン、カチオン、非イオン等の親水性基を導入して自己乳化若しくは分散するか、又は疎水性樹脂に乳化剤を

添加して強制的に水中に分散するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような従来の水溶性又は水性のポリウレタンエマルジョンは、以下のような問題点を有している。即ち、ブロック化イソシアネートを利用した熱反応型ポリウレタンエマルジョンの場合にあつては、熱反応により網状構造となり形成皮膜の耐溶性、被着体への接着性、耐熱接着性等は高い反面、加熱を必要とする熱反応型であるため、加工条件によつては設備面もまた被着体の耐熱性が低い場合には用途面からも制約される。更に、省エネルギー的観点から無駄であり、総合的に見て今一步の感がある。

【0005】 もう一つの従来技術である高分子量域の熱可塑性ポリウレタンエマルジョンの場合には、特に加熱することなく乾燥程度でポリウレタン皮膜層が形成されるので、熱反応型ポリウレタンエマルジョンのように用途に制約がなく、広範囲な用途で利用できる。しかし、基本的に直鎖状構造が主体であるため熱可塑性であり、例えば耐熱接着性、耐溶性、耐水性、耐薬品性等の性能に劣り、その改良が望まれているのが現状である。

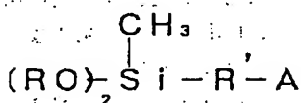
【0006】 この高分子量域の熱可塑性ポリウレタンエマルジョンの諸欠点を改良する試みとしては、従来より、トリメチロールメラミン等のメラミン系、エポキシ系、ブロック化イソシアネート系等で代表される各種架橋剤を配合して、上記性能を改良しようとする試みが為されている。しかしながら、ある程度の成果は得られてはいるものの、大半は性能的に今一步の感があり、ま

た、処理温度も架橋剤自体の反応基の反応開始温度以上を必要とするなど、未だ満足されるに至っていないのが実状である。架橋剤を併用しても物性があまり改良されない要因は、ポリウレタンエマルジョンには、これら架橋剤と反応する官能基がないため、これら架橋剤による改質は、ポリウレタン樹脂間の架橋が得られないためであると考えられる。

【0007】更に、この高分子量域の熱可塑性ポリウレタンエマルジョンの高分子量化反応は、末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを水中に乳化若しくは分散し、末端イソシアネート基と水若しくはポリアミンとを水の存在下で反応させて高分子量化する方法が採用されている。しかし、この方法によれば、芳香族イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを使用した場合、水中への乳化若しくは分散時に増粘し、更にはゲル化等を起こし、実質的に製造が不可能になるという問題点を有する。更に、ポリアミンを使用する場合でも現実的には、ジアミン、トリアミン等が主体であり、それ以上のアミノ基の数を有するポリアミンによる高分子



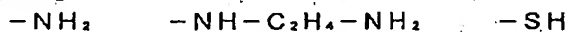
【0011】



【0012】ここで、化5及び化6において、Rはメチル基又はエチル基、R'は炭素数2又は3のアルキレン基、Aは化7に示す基を表す。

【0013】

【化7】



【0014】本発明の上記ポリウレタン水性組成物は、上記ウレタンプレポリマーと上記アルコキシシラン誘導体とを反応させた後、水に溶解又は分散させるか、又は上記ウレタンプレポリマーを水に溶解又は分散させた後、上記アルコキシシラン誘導体を反応させることにより得ることができる。

【0015】また、本発明のポリウレタン水性組成物は、分子内にヒドロキシル基、メルカプト基、一級アミノ基及び二級アミノ基からなる群から選択される基を有するウレタンプレポリマーと、化5で示す一般式(I)及び/又は化6で示す一般式(II)のアルコキシシラン誘導体とを反応させてなるポリウレタンを含有することを特徴とする。

【0016】ここで、上記化5及び化6において、Rはメチル基又はエチル基、R'は炭素数2又は3のアルキレン基、Aは化8に示す基を表す。

【0017】

【化8】

量化は実質的に製造が困難である。そのため、これらのアミンを用いた従来技術の高分子量化反応では、強固な架橋構造が形成されない。その結果、耐熱接着性、耐溶剤性、耐水性、耐薬品性等の性能は不十分であり、その向上が望まれている。

【0008】本発明はこのような従来技術の問題点を解決するものであり、本発明の目的は、乾燥程度のエネルギーにより、強固な架橋構造を有する皮膜を形成することができるポリウレタン水性組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のポリウレタン水性組成物は、分子内にイソシアネート基及びエポキシ基からなる群から選択される基を有するウレタンプレポリマーと、化5で示す一般式(I)及び/又は化6で示す一般式(II)のアルコキシシラン誘導体とを反応させてなるポリウレタンを含有することを特徴とする。

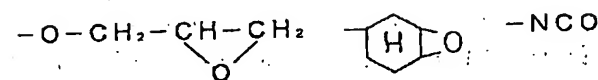
【0010】

【化5】

(I)

【化6】

(II)



【0018】この場合のポリウレタン水性組成物も、同様に、上記ウレタンプレポリマーと上記アルコキシシラン誘導体とを反応させた後、水に溶解又は分散させるか、又は上記ウレタンプレポリマーを水に溶解又は分散させた後、上記アルコキシシラン誘導体を反応させることにより、得ることができる。

【0019】なお、本明細書において、分散とは、溶解、乳化、可溶化等、巨視的に見て一様な系にすることをいい、水性組成物とは、溶液、水溶液、乳化物、可溶化物等、巨視的に見て一様な系をいう。

【0020】本発明には、イソシアネート基、ヒドロキシル基、メルカプト基、一級アミノ基、二級アミノ基及びエポキシ基のうちの少なくとも一つの基を有し、且つ水分散性又は水溶性を有するウレタンプレポリマーが好適に使用される。前記ウレタンプレポリマーは、以下の方法で合成される。

【0021】まず、本発明に使用される前記ウレタンプレポリマーのうち、分子内にイソシアネートを有するウレタンプレポリマーは、活性水素を2個以上含有する化合物と有機ポリイソシアネートとの反応により製造される。この反応は、有機ポリイソシアネートが過剰な系

で、溶剤の存在下又は不存在下で実施される。

【0022】上述の活性水素を2個以上含有する化合物としては、末端又は分子中に2個以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基又はメルカプト基等を含むもので、一般に公知のポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリブタジエン、ポリシロキサン等であり、特に末端に2個以上のヒドロキシル基を有するポリエーテル及びポリエステルが好ましい。なお、前記活性水素を2個以上含有する化合物の分子量は、500～5,000の範囲であるのが好ましい。また、必要により低分子量の1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、シクロヘキサジメタノール等のグリコール、トリオール等を使用してもよい。

【0023】前記有機ポリイソシアネート化合物としては、従来より慣用されている芳香族、脂肪族又は脂環族の有機ポリイソシアネートが使用される。例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネート又はこれらの混合物があげられる。

【0024】また、活性水素を2個以上含有する化合物と、過剰量の有機ポリイソシアネートとの反応は、従来から公知の一段又は多段イソシアネート重付加反応法により、50～120℃の温度条件下で行われる。

【0025】この反応に際し、必要に応じてリン酸、アジピン酸、ベンゾイルクロライド等の反応制御剤、ジブチルスズジラウレート、スタナスオクテート、トリエチルアミン等の反応触媒、更には、イソシアネート基と反応しない有機溶剤を反応に際し又は反応終了後に添加してもよい。これら有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、トルエン、キシレン等がある。

【0026】次に、上記イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーに、アルコキシシラン誘導体を反応させる。このイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーに対しては、化7に示すアミノ基又はメルカプト基を含有する化5又は化6のアルコキシシラン誘導体を用いられる。

【0027】これらアルコキシシラン誘導体の使用量は、ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基/アルコキシシラン誘導体中のアミノ基又はメルカプト基=1/1～1/0.5の範囲が好ましい。

【0028】次に、アルコキシシラン誘導体とウレタン

プレポリマーとの反応により得られたポリウレタンは、水中に溶解又は分散される。その方法として以下の方法が採用出来る。

【0029】① 前述のウレタンプレポリマー調製段階で予め分子内にカルボキシル基含有のポリオール成分、例えば、ジメチロールプロピオン酸等と有機ポリイソシアネートとの反応によりカルボキシル基を導入しておく、そのカルボキシル基をトリエチルアミン、トリメチルアミン、ジエタノールモノメチルアミン、ジエチルエタノールアミン、苛性ソーダ、苛性カリウム等の塩基性化合物で中和してカルボン酸の塩類に変換する方法。

【0030】② 前述のウレタンプレポリマー調製段階で予め分子内に水中に溶解又は分散を可能とする量のオキシエチレン鎖を含有させる方法。具体的には、ウレタンプレポリマーの全重量に対し、10重量%以上含有させる方法。

【0031】③ 前述のウレタンプレポリマー調製段階で予め分子内にオキシエチレン鎖を5重量%以上含有させておき、且つ、HLB値6～18の非イオン活性剤を、アルコキシシラン誘導体と反応後50℃以下で添加混合する方法。但し、この非イオン活性剤の使用量は、乳化分散性、製品皮膜の耐水性等を考慮して、ウレタンプレポリマーの全重量に対して15重量%以下であることが好ましい。

【0032】④ 前述のウレタンプレポリマー調製後、末端イソシアネート基の50～5%より好ましくは、30～5%に相当するアミノエタンスルホン酸、アミノ酢酸等のナトリウム塩、カリウム塩水溶液を、5～50℃好ましくは20～40℃で、60分間反応させる方法。などがあげられる。これらの処理は、上述のように、ウレタンプレポリマー自身が分散性を有する場合には必要のないものである。

【0033】尚、前述したウレタンプレポリマーを水中に分散させる方法として、④のアミノエタンスルホン酸、アミノ酢酸等を使用する場合には、前述したアルコキシシラン誘導体を反応させた後、残余のイソシアネート基とこれらアミノエタンスルホン酸又はアミノ酢酸等を反応させる方法を探るのが好ましい。

【0034】分散に要する時間は、アルコキシシランの加水分解、及び分子間縮合を考慮して10～40℃、好ましくは20～30℃であり、この温度を維持しながら30分から180分間攪拌混合される。分散に際し、ホモミキサー、ホモジナイザー等の乳化、分散装置を用いることが好ましい。更に、必要であれば、分散終了後、減圧下で、ウレタンプレポリマーの合成反応に使用した上述の有機溶剤を回収してもよい。

【0035】なお、アミノ基を2個含有するアルコキシシラン誘導体を使用する場合は、前記ウレタンプレポリマーを水中に乳化後、アルコキシシラン誘導体を添加、反応させても良い。

【0036】次に、本発明に使用されるウレタンプレポリマーのうち、分子内にヒドロキシル基を有するプレポリマーの合成について説明する。このヒドロキシル基を有するプレポリマーは、前記した分子末端にイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーに、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミノアルコール類を反応させて、末端にヒドロキシル基を導入する方法により得られる。

【0037】次に、上記ヒドロキシル基を有するウレタンプレポリマーに、アルコキシシラン誘導体を反応させる。このヒドロキシル基を有するウレタンプレポリマーに対しては、化8に示すエポキシ基又はイソシアネート基を含有する化5又は化6のアルコキシシラン誘導体を用いられる。

【0038】これらアルコキシシラン誘導体の使用量は、ウレタンプレポリマーのヒドロキシル基/アルコキシシラン誘導体のエポキシ基又はイソシアネート基=1/1~1/0.5の範囲が好ましい。このアルコキシシラン誘導体とヒドロキシル基含有ウレタンプレポリマーとの反応は、非水系下で20~60℃、好ましくは30~40℃で実施される。

【0039】アルコキシシラン誘導体とヒドロキシル基含有ウレタンプレポリマーとの反応により得られたポリウレタンは、次に水に溶解又は分散される。このポリウレタンの場合には水中に分散させる方法として、前記した①、②及び③の方法が適用できる。

【0040】次に、本発明に使用されるウレタンプレポリマーのうち、分子内にメルカプト基を有するウレタンプレポリマーの合成について説明する。このメルカプト基を有するウレタンプレポリマーは、前記した分子末端にイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーに、エチレンチオグリコール、1,4-ブタンチオグリコール等のチオグリコール類を反応させて、末端にメルカプト基を導入する方法により得られる。

【0041】次に、上記メルカプト基を有するウレタンプレポリマーに、アルコキシシラン誘導体を反応させる。この反応には、前述のヒドロキシル基を有するウレタンプレポリマーと同様に、化8に示すエポキシ基又はイソシアネート基を含有する化5又は化6のアルコキシシラン誘導体を用いられ、同様な方法で反応される。

【0042】アルコキシシラン誘導体とメルカプト基含有ウレタンプレポリマーとの反応により得られたポリウレタンは、次に水に溶解又は分散される。このポリウレタンの場合には、水中に分散させる方法として、前記した①、②及び③の方法が適用できる。

【0043】次に、本発明に使用されるウレタンプレポリマーのうち、分子内に一級アミノ基又は二級アミノ基

を有するウレタンプレポリマーの合成について説明する。

【0044】分子内に一級アミノ基又は二級アミノ基を有するウレタンプレポリマーのうち、分子末端に一級又は二級アミノ基を含有するものは、前記した分子末端にイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーに、アミノエチルピペラジン等の一級アミノ基と二級アミノ基とを同一分子内に各1個有するジアミン類、アミノエチルピペラジン、ジエチレントリアミンのモノ、ジケチミン化合物等を反応させることにより得られる。この反応は、5~30℃、好ましくは10~20℃で行われる。この反応により、分子末端に一級又は二級アミノ基が導入される。

【0045】尚、ケチミン化合物を用いた場合、水で希釈して、ケチミン部分を加水分解して、一級アミノ基に変換させる方法がとられる。

【0046】次に、主鎖中に二級アミノ基を有するウレタンプレポリマーの合成について説明する。このウレタンプレポリマーは、前記した分子末端にイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーを水中に分散した後、一級アミノ基を少なくとも2個、二級アミノ基を少なくとも1個含有するジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、ヘキサメチレンペンタミン等のポリアミンを添加することにより得られる。このポリアミンのうち、好ましいものはジエチレントリアミンである。ポリアミンの使用量は、イソシアネート基/ポリアミン中の一級アミノ基=1/1.2~1/0.7の範囲であることが好ましい。ポリアミンを添加し、水中下で均一な反応を行うためには、反応温度を5~40℃、好ましくは5~30℃、より好ましくは5~20℃の範囲に設定する必要がある。この方法により、主鎖中に二級アミノ基が導入されたウレタンプレポリマーのエマルジョンが調製される。

【0047】次に、上記分子内に一級アミノ基又は二級アミノ基を有するウレタンプレポリマーに、アルコキシシラン誘導体を反応させる。この反応には、化8に示すエポキシ基又はイソシアネート基を含有する化5又は化6のアルコキシシラン誘導体を用いられ、非水系及び水系何れの系でも反応が実施される。好ましい反応温度は5~40℃の範囲であり、特に水系で実施するに好ましい反応温度は5~30℃、より好ましくは5~20℃である。

【0048】分子末端に一級又は二級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを用いたポリウレタンの場合には、水中に乳化、分散させる方法として前記した①、②、③の方法が適用できる。また、主鎖中に二級アミノ基を有するウレタンプレポリマーを用いたポリウレタンの場合には、水中に乳化、分散させる方法として前記した①、②、③及び④の方法が適用できる。

【0049】次に、本発明に使用されるウレタンプレポ

リマーのうち、分子内にエポキシ基を有するウレタンプレポリマーの合成について説明する。このエポキシ基を有するウレタンプレポリマーは、前述の分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーに、ヒドロキシル基とエポキシ基を同一分子内に有するグリシドール等を反応させて、末端にエポキシ基を導入することにより得られる。

【0050】次に、上記のエポキシ基含有ウレタンプレポリマーに、本発明で使用するアルコキシシラン誘導体を反応させる。このエポキシ基含有ウレタンプレポリマーに対しては、化7に示すアミノ基又はメルカプト基を含有する化5又は化6のアルコキシシラン誘導体が用いられ、非水系で反応が実施される。このウレタンプレポリマーの場合、水中に分散させる好ましい方法として、前記②、③及び④の方法が適用できる。

【0051】上記で説明した反応により、ポリウレタン骨格にアルコキシシラン基が導入され、且つ、水分散性又は水溶性を有するポリウレタン化合物が調製される。

【0052】次に、このポリウレタンを水で希釈し又は分散することにより、改良されたポリウレタン水性組成物が得られる。

【0053】本発明の改良されたポリウレタン水性組成物は、アルコキシシラン基を導入したものであるにもかかわらず、水中へ乳化分散する際、更にその後の貯蔵時にもエマルジョン破壊等は起らず、安定である。

【0054】本発明のポリウレタン水性組成物は、例えば、アクリル系、エチレン酢酸ビニル系、天然ゴム、SBR、NBR等の合成ゴムラテックス系、ポリウレタンエマルジョン系等の一般の合成樹脂エマルジョンと併用又は配合して使用することも可能である。また、それらの性能を改良することも可能である。また、増粘剤、顔料、フィラー等を添加配合して使用することも出来る。

【0055】皮膜を形成する方法としては、含浸、コーティング加工、何れも使用でき、乾燥方法としては、風乾（自然乾燥）、強制乾燥の何れも採用できる。なお、縮合触媒として、マレイン酸、リン酸等の有機酸、塩酸等の無機酸、苛性ソーダ等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、酢酸亜鉛、オクチル酸亜鉛等の有機酸金属塩、ジブチルスズジラウレート等のスズ化合物等を添加してもよい。

【0056】本発明のポリウレタン水性組成物を用いた加工の対象となる素材として、天然繊維、合成繊維、紙、ガラス繊維、プラスチック、フィルム、木材、金属、陶器等を挙げることができる。

【0057】

【作用】本発明のポリウレタン水性組成物の最大の特徴は、アルコキシシラン誘導体を使用することによる製造の安定性と、導入されたアルコキシシラン基の縮合により発現する皮膜物性にある。

【0058】即ち、本発明のポリウレタン水性組成物

は、分子内にイソシアネート基、エポキシ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、一級アミノ基又は二級アミノ基を有するウレタンプレポリマーに、アルコキシシラン誘導体を反応させた後、得られたポリウレタンを水中へ溶解又は分散させることにより得られるが、前記ウレタンプレポリマーを水中へ溶解又は分散させた後、アルコキシシラン誘導体を反応させることによっても得ることができる。従来技術によれば、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを水中に分散した状態でイソシアネート基と水又はポリアミンとの反応により高分子量化反応を行うため、ゲル化等が懸念される。

【0059】しかし、本発明のポリウレタン水性組成物は、乳化、分散操作が容易に実施出来る。その理由は以下のように考えることができる。即ち、このポリウレタン水性組成物では、導入されたアルコキシシラン基の加水分解によりシラノール基が生成し、その後このシラノール基同志が縮合するという2段階のステップで架橋が行われる。アルコキシシラン誘導体を導入したポリウレタンは、分散時にシラノール基を生成するものの、水中ではシラノール基同志の縮合が緩慢であり、又はその縮合が完結せず、そのためにゲル化等が抑制されると考えられる。従って、分散操作が容易であることはもちろん、貯蔵安定性も極めて良好となると考えられる。

【0060】一方、皮膜物性の面では、以下のような利点がある。即ち、ポリウレタンに導入されたジ又はトリアルコキシシラン基は乾燥程度のエネルギーにより容易に縮合し、従来技術では達し得ない架橋密度を達成することができる。そのため、生成皮膜の強度、耐溶剤性、耐水性等が大幅に改良される。尚、乾燥程度の処理条件でシラノール基の縮合による最終性能が発現されるため、従来技術のポリウレタンエマルジョンと同様の処理条件で性能発現できる。従って、エネルギー的には従来技術のポリウレタンエマルジョンの処理と何等変らないものである。

【0061】また、本発明のポリウレタン水性組成物は希釈媒体に水を使用している。従って、有機溶媒を用いる場合と異なり、安全性、公害等の点に於いても問題は生じない。

【0062】

【発明の効果】本発明に係わる改良されたポリウレタン水性組成物は、以下のような特有の効果を有している。

【0063】(1) ポリウレタンの分子内にアルコキシシラン誘導体を反応させることにより、従来技術に見られない皮膜物性（強度、耐溶剤性、耐水性等）の向上が認められる。

【0064】(2) 従来技術では不安定要素であった分散を容易に行うことができる。

【0065】このように、本発明はポリウレタン水性組成物の製造面に於ける問題点を大幅に改良し、しかも、そのポリウレタン水性組成物を用いて得られる皮膜の性

能を大幅に向上させたものということができる。

【0066】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、後述する実施例、比較例、合成例及び比較合成例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り、各々重量部、重量%を示す。

【0067】（プレポリマー（1）の調製）2官能性ポリエーテルポリオール（ $\text{PO}/\text{EO}=90/10$ 、分子量2,000）300部、トリメチロールプロパン12.9部、1,4-ブタンジオール32.7部、ジメチロールプロピオン酸24.5部、イソホロンジイソシアネート219.3部、及びメチルエチルケトン230部を添加溶解した後、ジブチルスズジラウレート0.003部を添加し、系内温度75℃にて400分間反応を行い、固形分7.1.9%、末端イソシアネート基2.40%（固形分当たり）を含有するウレタンプレポリマー溶液（メチルエチルケトン）を得た。

【0068】（プレポリマー（2）の調製）2官能性ポリエーテルポリオール（ $\text{PO}/\text{EO}=90/10$ 、分子量2,000）300部、トリメチロールプロパン12.9部、1,4-ブタンジオール32.7部、及びメチルエチルケトン230部を添加溶解した後、トリレンジイソシアネート171.7部を添加し、70℃で60分反応し、その後ジメチロールプロピオン酸24.5部を添加して、更にジブチルスズジラウレート0.003部を添加して75℃にて180分反応を実施し、固形分70.2%、末端イソシアネート基2.20%（固形分当たり）を含有するウレタンプレポリマー（2）の溶液を得た。

【0069】（プレポリマー（3）の調製）ポリエーテルポリオール（グリセリン/ EO/PO ランダム共重合体、 $\text{EO}/\text{PO}=80/20$ 、分子量7,700）1,500部、アジピン酸4.0部、及びヘキサメチレンジイソシアネート98部を添加溶解した後、系内温度100℃にて180分間反応を実施し、末端イソシアネート基1.50%（固形分当たり）を含有するウレタンプレポリマー（3）を得た。

【0070】（合成例1～4、比較合成例1）前述のプレポリマー（1）のカルボキシル基をトリエチルアミンで中和した後、表1に示すアミノアルキルアルコキシシラン誘導体を、末端イソシアネート基に対して当量添加し、30～35℃下で反応を実施した。その後、イソシアネート基が消失したことを確認した後、水で希釈し、乳化分散を行い、合成例1～3のポリウレタン水性組成物を得た。その調製条件及び得られたポリウレタン水性組成物の外観を表2に示した。

【0071】同じく、前述のプレポリマー（1）のカルボキシル基をトリエチルアミンで中和した後、水で希釈し、乳化した後、20～30℃にて表1に示すアミノアルキルアルコキシシラン誘導体を前記プレポリマー（1）の末端イソシアネート基とアミノアルキルアルコキシシラン誘導体のアミノ基とが等量となるように添加し、30℃で60分間分散を実施した。その後、イソシアネート基が消失したことを確認した後に分散を行い、合成例4のポリウレタン水性組成物を得た。その調製条件及び得られたポリウレタン水性組成物の外観を表2に併せて示した。

【0072】

【表1】

	名称	構造式
合成例1	γ -アミノ γ -ピトリトキシラン	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$
合成例2	γ -アミノ γ -ピトリトキシラン	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$
合成例3	γ -アミノ γ -ピトリトキシラン	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$
合成例4	N- β （アミノエチル） γ -アミノ γ -ピトリトキシラン	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NHC}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$

【0073】

【表2】

	合成例1 部	合成例2 部	合成例3 部	合成例4 部	比較合成 例1 部
プレポリマー(1)	100	100	100	100	100
トリエチルアミン	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	6.1	—	—	—	—
γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	—	7.6	—	—	—
γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	—	—	6.6	—	—
N-β(アミノアル)γ-アミノプロピル トリメトキシシラン	—	—	—	4.5	—
エチレンジアミン	—	—	—	—	1.0
希釈(分散)水	160	160	160	160	160
水性ウレタン外観	青みあり 半透明液 状	青みあり 半透明液 状	青みあり 半透明液 状	白色 エマルジ ョン液状	青みあり 半透明液 状

【0074】プレポリマー(1)のカルボキシル基をトリエチルアミンで中和した後、水で希釈し、乳化した後、従来技術であるエチレンジアミンを20～30℃添加し、30℃で60分間分散を実施し、比較合成例1の水性組成物を得た。その調製条件及び得られた水性組成物の外観を表2に併せて示した。

【0075】(実施例1～5、比較例1)。前記、合成例1～4、比較合成例1で得られたポリウレタン水性組成物を用いて皮膜を作成した。皮膜は、テフロンコーティ

ングジャーレに膜厚200μmとなるようにポリウレタン水性組成物を投入し、室温で2日間放置乾燥後することにより作製した。

【0076】皮膜の強度、伸度物性、耐溶剤性及び耐温水性並びに合成例1～4のポリウレタン水性組成物の50℃放置後の外観安定性を表3に示す。

【0077】表3の試験結果を以下に示す。

【表3】試験結果(試験条件は、試験方法に準ずる)。

試験項目	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	比較例1
強度	優	優	優	優	優
伸度	優	優	優	優	優
耐溶剤性	優	優	優	優	優
耐温水性	優	優	優	優	優
50℃放置後の外観安定性	優	優	優	優	優

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
使用*1)の水性組成物	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例1	比較合成例1
皮膜作成条件	室温 2日 乾燥	室温 2日 乾燥	室温 2日 乾燥	室温 2日 乾燥	室温・2日 乾燥後 120℃×10分処理	室温 2日 乾燥
強度(kg/cm ²)	180	180	175	170	192	120
伸度(%)	260	210	200	180	270	300
100%Mo(kg/cm ²)	100	110	130	120	105	70
300%Mo(kg/cm ²)	—	—	—	—	—	120
耐溶剤性(%) (*)	140/90	145/93	150/100	125/90	140/85	破壊
耐温水性(%) (*)	4/0	7/0	8/0	3/0	4/0	31/5
50℃放置安定性						
7日	変化なし(安定)	変化なし(安定)	変化なし(安定)	変化なし(安定)	—	—
14日	変化なし(安定)	変化なし(安定)	変化なし(安定)	変化なし(安定)	—	—
21日	変化なし(安定)	変化なし(安定)	変化なし(安定)	変化なし(安定)	—	—
28日	変化なし(安定)	変化なし(安定)	変化なし(安定)	変化なし(安定)	—	—
40日	変化なし(安定)	変化なし(安定)	変化なし(安定)	変化なし(安定)	—	—

(*) 重量増加率(%) / 面積増加率(%)

【0078】なお、強度、伸度、100%モジュラス(100%Mo)及び300%モジュラス(300%Mo)は、JIS-K-6301に従い、引張り試験機(島津製作所(株)製、オートグラフ)を用いて、引張り速度100mm/minで測定した。

【0079】耐溶剤性は、酢酸エチル/トルエン=1/1の溶剤に2×4cmの皮膜片を浸漬し、20℃で24hr浸漬後の皮膜の重量及び面積の増加率(%)により測定した。各増加率は、下記の式により求められる。

【0080】重量増加率(%) = $100 \times (\text{浸漬後の重量} - \text{初期重量}) / \text{初期重量}$

面積増加率(%) = $100 \times (\text{浸漬後の面積} - \text{初期面$

積) / 初期面積

表3中の数値の記載は、各重量増加率(%) / 各面積増加率(%)のように表してある。

【0081】耐温水性は70℃温水に2×4cmの皮膜片を浸漬し、70℃で24時間浸漬後の重量及び面積の増加率(%)を測定した。各増加率は、上記の式により求められる。

【0082】表3に示す通り、各実施例のアルコキシラン誘導体を反応させたポリウレタン水性組成物は、強度面、耐溶剤性、耐温水性等に於いて、従来技術で得たポリウレタン水性組成物より優れていることが分る。特に、耐溶剤性及び耐温水性が極めて向上している点は特

筆すべきである。更に、皮膜物性が高モジュラス化傾向にあり、架橋密度が大幅に増大していることを示唆している。

【0083】一方、各実施例のポリウレタン水性組成物は、50℃下での安定性も問題なく、現実的に貯蔵可能と判断される。

【0084】(合成例5～6、比較合成例2～3) 前述のプレポリマー(2)のカルボキシル基をトリエチルア

ミンで中和した後、表4示す各アミノアルコキシシラン誘導体を、末端イソシアネート基に対し当量添加して、30～35℃で反応を実施した。その後、イソシアネート基が消失した事を確認した後、水による希釈分散を実施した。その結果を表5に合成例5～6として示した。

【0085】

【表4】

	名称	構造式
合成例5	γ-メカプトプロピルトリメチシラン	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SH}$
合成例6	γ-アミノプロピルトリメチシラン	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$

【0086】

【表5】

	合成例5	合成例6	比較合成例2	比較合成例3
プレポリマー(2)	100部	100部	100部	100部
トリエチルアミン	2.4	2.4	2.4	2.4
γ-メカプトプロピルトリメチシラン	7.2	—	—	—
γ-アミノプロピルトリメチシラン	—	6.6	—	—
エチレンジアミン	—	—	—	1.10
希釈(分散)水	1.64	1.64	1.64	1.64
水希釈時状態	青みあり 半透明液 状	青みあり 半透明液 状	青みあり 半透明液 状	水希釈後 エチレンジア ミン添加、 増粘 ゲル化
放置後状態	室温、50℃ 放置 共に1ヶ月 後も 状態安定	室温、50℃ 放置 共に1ヶ月 後も 状態安定	室温放置 30分で粘 度増粘 高粘稠	

【0087】前述のプレポリマー(2)のカルボキシル基をトリエチルアミンで中和した後、水希釈だけを行って得た水性組成物と、水希釈後従来技術であるエチレンジアミンを20℃にて添加して調製した水性組成物とを、各々比較合成例2、3として表5に示した。

【0088】本発明の合成例5～6では、何れの場合も問題なく水希釈、乳化を行うことができ、貯蔵安定性も良好であった。

【0089】一方、従来技術による比較合成例2～3では、水希釈、乳化時に増粘、ゲル化が起こった。このことは、末端イソシアネート基が芳香族イソシアネート基のため、水との反応及びエチレンジアミンとの急激な反応が起こったことを示していると判断される。

【0090】即ち、本発明の方法によれば、反応速度の速い芳香族イソシアネードを用いても安定に水性組成物が調製されることとなり、この点が本発明の大きな特徴となっている。

【0091】(実施例6～7、比較例2) 前述の合成例5～6及び比較合成例2で得られたポリウレタン水性組成物の皮膜を作成した。皮膜の作製方法は、前述の実施例1～5の場合と同様である。

【0092】皮膜の強度、伸度物性、耐溶剤性及び耐温水性について表6に示す。

【0093】

【表6】

	実施例 6	実施例 7	比較例 2
使用ポリウレタン水性組成物	合成例 5	合成例 6	比較合成例 2
皮膜作成条件	室温 2日 乾燥	室温 2日 乾燥	室温 2日 乾燥
強度(kg/cm ²)	230	240	170
伸度(%)	200	195	250
100 %Mo(kg/cm ²)	150	160	90
300 %Mo(kg/cm ²)	—	—	—
耐溶剤性(%) (*)	125/80	120/75	破壊
耐温水性(%) (*)	5/0	5/0	40/10

(*) 重量増加率(%) / 面積増加率(%)

【0094】表6に見られるように、実施例5～6の皮膜は従来技術による皮膜と比較して強度、耐溶剤性、耐温水性共に優れていることが認められる。

【0095】(合成例7、比較合成例4～5) 前述のプレポリマー(3)を用いて、合成例5～6及び比較合成例2～3と同様な方法で、ポリウレタン水性組成物を調

製した。合成例7に用いたアルコキシシラン誘導体は、合成例3と同様のγ-アミノプロピルメチルジエトキシシランである。結果を表7に示す。

【0096】

【表7】

	合成例 7	比較合成例 4	比較合成例 5
プレポリマー(3)	100部	100部	100部
ジオキサソ	30部	30部	30部
γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン	6.85部	—	—
エチレンジアミン	—	—	1.1
希釈水	120	120	120
水希釈時状態	透明 粘稠液状	透明 粘稠液状	水希釈後 エチレンジアミン 添加 増粘ゲル化
放置後状態	室温、50℃放置 共に1ヶ月後 も状態安定	室温放置 90分後に 粘度増粘 高粘稠	

【0097】合成例7のポリウレタン水性組成物は、水希釈を問題なく行うことができ、貯蔵安定性も良好であった。一方、従来技術による比較合成例4～5では、水希釈後、増粘、ゲル化が起こった。

【0098】(実施例8～9、比較例3) 前述の合成例7及び比較合成例4で得られたポリウレタン水性組成物

の皮膜を作成した。皮膜の作製方法は、前述の実施例1～5の場合と同様である。

【0099】それらの耐溶剤性及び耐温水性について表8に示す。

【0100】

【表8】

	実施例 8	実施例 9	比較例 3
使用ポリウレタン水性組成物	合成例 7	合成例 7	比較合成例 4
皮膜作成条件	室温 2日 乾燥	室温・2日乾燥後 120℃×10分	室温 2日 乾燥
耐溶剤性(%) (*)	190/135	170/120	230/160
耐温水性(%) (*)	10/4	7/3	30/15

(*) 重量増加率(%) / 面積増加率(%)

【0101】表8に示すように、アルコキシシラン誘導

体を反応させたポリウレタン水性組成物を用いた実施例

8～9の皮膜は、比較例3に比較して優れた耐溶剤性及び耐温水性を示した。

【0102】(合成例8) 前述のプレポリマー(3) 1,000部にグリシドール26部を添加し、50℃で反応を実施して、イソシアネート基が消失したことを確認した。これにより、エポキシ基末端のウレタンプレポリマーが得られた。

【0103】次にジオキサン500部を添加して、系内温度30℃にて合成例3と同様にγ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン(表9)を反応させ、水で希釈してポリウレタン水性組成物を得た。その調製条件及び得られたポリウレタン水性組成物の分散状態、分散安定性等を表10に示した。

【0104】(合成例9) 前述のプレポリマー(3) 1

	名称	構造式
合成例8	γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン	$(C_2H_5O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_3-NH_2$
合成例9	γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン	$(C_2H_5O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_3-NCO$
合成例10	γ-グリシドエチルプロピルメチルジエトキシシラン	$(C_2H_5O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_3-O-CH_2-CH=CH_2$

【0107】

【表10】

	合成例8 (重量部)	合成例9 (重量部)	合成例10 (重量部)
プレポリマー(3)	1000	1000	1000
グリシドール	26	—	—
1,4-ブタンジオール	—	34	—
アミノエチルピペラジン	—	—	48
ジオキサン	500	500	500
γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン	68.0	—	—
γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン	—	80	—
γ-グリシドエチルプロピルメチルジエトキシシラン	—	—	91.0
希釈水	900	900	900
水希釈時の状態	透明 粘稠液状	透明 粘稠液状	透明 粘稠液状
放置後の状態	室温50℃ 放置 共に1ヶ月後 も状態安定	室温50℃ 放置 共に1ヶ月後 も状態安定	室温50℃ 放置 共に1ヶ月後 も状態安定

【0108】(合成例10) 前述のプレポリマー(3) 1000部にアミノエチルピペラジン48部添加して、30℃で反応して二級アミノ基末端のウレタンプレポリマーを得た。

【0109】次に、ジオキサン500部を添加して系内温度30℃にて表9に示すγ-グリシドエチルプロピルメチルジエトキシシランを添加して、エポキシ基が消失したことを確認した後、水で希釈してポリウレタン水性組成物を得た。その調製条件及び得られたポリウレタン水性組成物の分散状態、分散安定性等を表10に示した。

000部に1,4-ブタンジオール34部添加して80℃で反応して、イソシアネート基が消失したことを確認してヒドロキシル基末端のウレタンプレポリマーを得た。

【0105】次にジオキサン500部を添加して系内温度50℃にて表9に示すγ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランを添加して、イソシアネートが消失したことを確認した後、水で希釈してポリウレタン水性組成物を得た。その調製条件及び得られたポリウレタン水性組成物の分散状態、分散安定性等を表10に示した。

【0106】

【表9】

【0110】(実施例10～12) 合成例8～10で得られたポリウレタン水性組成物の皮膜を作成した。皮膜の作成方法は前述の実施例1～5の場合と同様である。これらの耐溶剤性及び耐温水性について表11に示す。

【0111】表11に示すように、アルコキシシラン誘導体を反応させたポリウレタン水性組成物を用いた実施例10～12の皮膜は、優れた耐溶剤性及び耐温水性を示した。

【0112】

【表11】

	実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2
使用ポリウレタン水性組成物	合成例 8	合成例 9	合成例 1 0
皮膜作成条件	室温 2 日乾燥	室温 2 日乾燥	室温 2 日乾燥
耐溶剤性 (%) ※	200/140	190/130	200/120
耐温水性 (%) ※	13/8	10/5	20/10

※重量増加率／面積増加率

【 0 1 1 3 】

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 0 9 D 163/00

175/04

C 0 9 J 175/04

識別記号

P J E

P H P

J F B

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.